

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

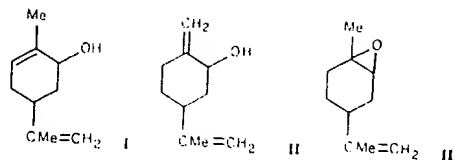
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



methyleyclohexenol II were prepd. by ring-cleavage of limonene epoxide (III) in the presence of  $Ti(OR)_4$  ( $R = C_{1-10}$  alkyl). Thus, 30.4 g III was stirred with  $Ti(OCHMe)_4$  at 140-50° under N for 12 hr to give 83% a 1:1 mixt. of I and II.



(2-27A)

特 許 願 (A)

昭和48年9月21日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称  
セイワボウ  
アリリツタアルコールの製造法
2. 発明者  
カサキ サイワイ カシマダ  
住 所 神奈川県川崎市幸区鹿島田135番地  
氏 名 高 木 恵 一 (ほか2名)  
カギ ボン カズ
3. 特許出願人  
チヨウキョウ ニホンシヨウゴウ  
住 所 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地  
名 称 ヘセカコウリョウ  
長谷川香料株式会社  
(氏名)  
代 表 者 長 谷 川 正 三  
XXXXXXXXXXXX
4. 代 理 人 〒107  
住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日 本 自 転 車 会 館  
氏 名 (6078) 井 野 士 小 田 島 平 吉  
電 話 585-2256 (ほか1名)

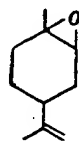
明 細 書

1. 【発明の名称】

アリリツタアルコールの製造法

2. 【特許請求の範囲】

下記式(1)、すなわち、



式(1)

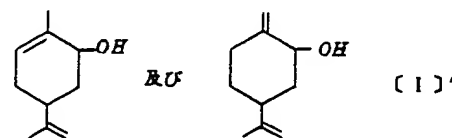
で表わされるリモネンモノエポキシドを、式

$Ti(OR)_4$ 。【但し式中、Rは炭素数1~10

の直鎖もしくは分枝状アルキル基を示す】のチタ

ン酸アルキルにより開環することを特徴とする下

記式(1)'、すなわち



で表わされるアリリツタアルコールの製造法。

3. 【発明の詳細な説明】

本発明は、上記式(1)'で表わされるリモネンモノエポキシドのエポキシ環をチタン酸アルキルにより開環する上記式(1)'で表わされる2-メチレン-5-イソプロベニルシクロヘキサ-1-オール及び2-メチル-5-イソプロベニル-2-シクロヘキサ-1-オールの製造法に関する。

従来、式(1)のリモネンモノエポキシドの開環反応に関しては、種々の方法が提案されてきた。

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-58031

④公開日 昭50.(1975) 5.20

②特願昭 48-105869

②出願日 昭48.(1973) 9.21

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

7457 43

6518 4A

⑤日本分類

16 C841

13(9)G42

⑥Int. Cl?

C07C 35/18

C07C 35/08

C07C 29/00

B01J 31/38

例えば、「J. Org. Chem.」, 29巻, 616頁(1964年)には、ルウイス酸(臭化亜鉛)による方法が、又、「Bull. Soc. Chim. Fr.」, 2867頁(1966年)には、アルミナによる方法が、更に、「Israel J. Chem.」, 6巻, 713頁(1968年)には、アルミニウムイソプロポキシドによる方法が記載されている。

しかし、このような従来の方法では、本発明の目的物であるアリリツクアルコールを得るには不満足であり、収率も低く、選択性も悪く、且つ副生成物もかなり多いというような欠点があつた。

本発明による製造法は、出発原料の誘導式〔I〕のリモネンモノエポキシドをチタン酸アルキルの存在下、簡単な操作により開環して、優れた選択性

をもつて、副生成物も極端に少なく、好収率でアリリツクアルコール、式〔I〕'を得る製造法である。

本発明の利点は、1) 単純な操作で目的物が高収率で得られる。2) 好収率である。3) 分離し難い異性体の副生が極端に少ない等であり、従来の製造法には見られなかつた多くの長所を有する。

従つて、本発明の目的は、従来法に比して著しく有利にアリリツクアルコールを製造する方法を提供するにある。

本発明によつて得られる式〔I〕'のアリリツクアルコールは、それ自身重要な香料物質となり得るが、又、香料工業に重要な役割を持つ(-)-カルボンの中間物質でもある。アリリツクアルコールからの(-)-カルボンの製造には、公知の一般のアリリツクアルコールからのケトンへの酸化方法が適用できる。この際、酸化剤としては、例えば、ケイソウ土の存在に於ける炭酸塩；三酸化クロム、クロム酸、クロム酸エステル、重クロム酸塩、二酸化マンガン及び過マンガン酸塩等のクロム及びマンガンの如き遷移元素の含酸素誘導体；銅及び銀の如き配位水素酸塩；通常の遊離基型反応開始剤の存在に於けるガス状酸素；及びケトンの存在に於けるアルミニウムアルコキシド等が使用できる。これらの方法により、式〔I〕'のアリリツクアルコールより(-)-カルボンが収率良く得られる。

本発明に於て、出発原料として使用される式〔I〕のリモネンモノエポキシドは、リモネンを

をもつて、副生成物も極端に少なく、好収率でアリリツクアルコール、式〔I〕'を得る製造法である。

本発明の利点は、1) 単純な操作で目的物が高収率で得られる。2) 好収率である。3) 分離し難い異性体の副生が極端に少ない等であり、従来の製造法には見られなかつた多くの長所を有する。

従つて、本発明の目的は、従来法に比して著しく有利にアリリツクアルコールを製造する方法を提供するにある。

本発明によつて得られる式〔I〕'のアリリツクアルコールは、それ自身重要な香料物質となり得るが、又、香料工業に重要な役割を持つ(-)-カルボンの中間物質でもある。アリリツクアルコール

例えばクロロホルム、塩化メチレン、トリクロルエチレン又はジクロルエタン等の如き含塩素炭化水素溶媒中、例えば硫酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸、クエン酸又は酒石酸のナトリウム塩又はカリウム塩等の如き緩衝剤の存在下に、例えば過酢酸、過安息香酸、モノクロル過安息香酸又は過フタル酸等のエポキシ化用過酸によりエポキシ化することにより収率良く得られる。

本発明は次のようにして、単純かつ容易な操作により行うことができる。式〔I〕のリモネンモノエポキシドを無溶媒下或は非反応性炭化水素、ハロゲン化炭化水素等の溶媒中、チタン酸アルキルと大気下或は窒素ガスの如き不活性雰囲気下で反応させる。反応終了後、大過剰の水或は希塩酸水溶液を加え、反応生成物を適当な溶媒で抽出す

に対し、0から20倍(重量)程度が、しばしば利用される。

本発明に於て、リモネンモノエポキシドのエポキシ環開環触媒として用いられる一般式  $T\text{-(OR)}$ 、〔但し式中、 $R$ は炭素中1から10の置換もしくは分枝状アルキル基を示す。〕のチタン酸アルキルとしては、例えば、チタン酸メチル、チタン酸エチル、チタン酸 $n$ -プロピル、チタン酸イソプロピル、チタン酸 $n$ -ブチル、チタン酸イソブチル、チタン酸 $n$ -ペンチル、チタン酸イソペンチル、チタン酸 $n$ -ヘキシル、チタン酸 $n$ -ヘプチル、チタン酸 $n$ -オクチル、チタン酸 $n$ -ノニル、チタン酸 $n$ -デシル等を挙げることができる。これらのチタン酸アルキルは単独もしくは混合物として使用できる。又、これらのチタン酸アルキル

る。目的物は溶媒相に抽出されるので、液相を必要に応じて更に水洗、或は中和、水洗し、溶媒を除去し、式〔1〕の目的物アリリクアルコールを得ることができる。更に望むならば、精留等の操作により精製することができる。

本発明に於て、必ずしも溶媒は必要でないが、使用する場合は、非反応性の炭化水素或はヘロゲン化炭化水素を用いることができる。具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタン、ジクロルメタン、クロロホルム、ジクロルエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン等が挙げられる。これらの溶媒は単独又は混合物として使用できる。尚、これらの溶媒の使用量は、原料のリモネンモノエポキシド

の使用量は、原料のリモネンモノエポキシドに対して0.01~2倍(重量)程度でよいが、0.05から0.2倍(重量)程度で反応は十分に進行し、未反応リモネンエポキシドはほとんど残存しない。

本発明に於ける反応温度は、20℃から200℃程度の広い温度範囲が採用できるが、未反応物をなくし、短時間でを行うには80℃以上の採用が好ましい。反応時間は、溶媒の有無、使用される溶媒の量と種類、チタン酸アルキルの量と種類、反応温度等により適宜に変更できる。

以下に実施例並びに参考例をもつて本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

3.0 gのリモネンモノエポキシドに3.0 gのチタン酸イソプロピルを加え、窒素気流下、140

~150℃で12時間攪拌反応する。反応終了後、冷却し、反応物を1規定塩酸水溶液200 ml中に注入する。ジエチルエーテルにより抽出し、エーテル層を中和、水洗、芒硝乾燥後、エーテルを除去し粗製物を得る。この粗製物を減圧下、蒸留することにより、目的物の2-メチレン-5-イソプロペニルシクロヘキサン-1-オールと2-メチレン-5-イソプロペニル-2-シクロヘキセン-1-オールが1対1の割合で、実用したリモネンモノエポキシドに対して83パーセントの収率で25.2 g得られた。生成物の構造は、既知物質とGLC、MS、IRが一致することにより決定した。

#### 実施例 2

20.0 gのリモネンモノエポキシド及び1.0 g

のナフテン・イソブチルを加圧釜に仕込み、温度を5〜6気圧、反応温度170〜180℃で8時間反応する。尚、反応物を1規定塩酸水200ccに注入し、ベンゼン抽出する。ベンゼン層を中和、水洗し、ベンゼンを除去することにより粗製物を得る。この粗製物を減圧下蒸留することにより、目的物の2-メチレン-5-イソプロペニルシクロヘキサ-1-オールと2-メチル-5-イソプロペニル-2-シクロヘキサ-1-オールが3対2の割合で、使用したリモネンモノエポキシドに対して92パーセントの収率で18.4g得た。

#### 実施例 3

4.0.0gのリモネンモノエポキシド、4.0.0gのキシレンよりなる溶液中に8.0gのナフテン・

エーテル抽出し、エーテル層を中和、水洗後、エーテル回収することにより粗製物を得る。この粗製物を減圧下蒸留することにより、未反応リモネンモノエポキシド2.0g及び目的物の2-メチレン-5-イソプロペニルシクロヘキサ-1-オールと2-メチル-5-イソプロペニル-2-シクロヘキサ-1-オールが1対1の割合で、使用したリモネンモノエポキシドに対し、85パーセントの収率で6.8g得られた。

#### 参考例 1

リモネンモノエポキシドの製造。

6.8.0gの(+)-リモネン、1.0.0gの無水酢酸ソーダ及び40.0gの塩化メチレンよりなる混合液中に、11.0gの40%過酢酸、5.0gの無水酢酸ソーダ及び10.0gの塩化メチレンより

ナフテンを加え、135〜140℃でキシレン蒸気下15時間反応する。尚、反応物を5%酢酸水40.0cc中に注入する。キシレン層を中和、水洗後、キシレンを除去し粗製物を得る。この粗製物を減圧下蒸留することにより目的物の2-メチレン-5-イソプロペニルシクロヘキサ-1-オールと2-メチル-5-イソプロペニル-2-シクロヘキサ-1-オールが5対4の割合で、使用したリモネンモノエポキシドに対して、78パーセントの収率で31.2g得られた。

#### 実施例 4

1.0.0gのリモネンモノエポキシド、3.0.0gのトルエンよりなる溶液に5.0gのナフテン・エーテルを加え、90〜100℃で20時間反応する。尚、反応物を2規定塩酸水200cc中に注入す

る溶液を、冷却下、5〜10℃、2時間を要して落下する。落下後、更に、15〜20℃で30分間反応し終了させる。反応物を水中に注入し、塩化メチレン層をソーダ灰水中和、水洗する。塩化メチレンを除去することにより粗製物を得る。この粗製物を減圧下蒸留することにより目的物のリモネンモノエポキシドが使用したリモネンに対して92パーセントの収率で7.0g得られた。

#### 参考例 2

(-) - カルボンの製造。

6) 15.2gの2-メチレン-5-イソプロペニルシクロヘキサ-1-オールと2-メチル-5-イソプロペニル-2-シクロヘキサ-1-オールとの混合物(1対1)、及び5.0.0gのアセトンよりなる溶液中に、15.0gの三酸化クロ

特開 昭50-58031 (5)

、15.0gの炭酸水素ナトリウム及び70.0gの水よりなる  
溶液を、冷却下、5~10℃で2時間を要して滴  
下する。滴下後、更に10~20℃で2時間反応  
する。反応物中に大量の水を加え、エーテル抽  
出する。エーテル層をソーダ灰水中和、水洗し、  
エーテル除去することにより粗製物を得る。この  
粗製物を減圧下蒸留することにより目的物の

(一) - カルボンが96パーセントの純度、93  
パーセントの収率で12.9g得られた。

6) 15.2gの2-メチレン-5-イソプロペ  
ニルシクロヘキサ-1-オールと2-メチル-  
5-イソプロペニル-2-シクロヘキサ-1-  
オールとの混合物(1対1)、8.0gのアルミニ  
ウムイソプロポキシド、10.0gのシクロヘキサ  
ノン及び5.0gのキシレンよりなる混合物を

125~140℃で5時間反応する。冷却、反応  
物を1規定塩酸水200ml中に注入し、キシレン  
層をソーダ灰水中和、水洗する。キシレンを除去  
後、減圧下蒸留することにより目的物の(一) -  
カルボンが88パーセントの純度、82パーセン  
トの収率で12.3g得られた。

特許出願人 長谷川香料株式会社

代理人 弁護士 小田島 平 吉

外1名

##### 5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
図 面	1 通
(2) 委任状	各 1 通
特許出願人及びその代表者	各 1 通
代理人及びその代表者	各 1 通

3行削除

##### 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者  
氏 名 小田島 平 吉  
住 所 東京都町田市鹿谷655の11  
氏 名 小田島 平 吉

氏 名 小田島 平 吉  
住 所 東京都大田区南町2-6-2  
氏 名 小田島 平 吉

##### (2) 特許出願人

氏 名  
住 所  
氏 名  
氏 名  
氏 名

##### (3) 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日本自転車会館  
氏 名 (6314) 弁護士 保 藤 秀 夫

JAPANESE KOKAI 58031/75

PREPARATION OF ALLYLIC ALCOHOLS

HASEGAWA PERFUME COMPANY

JAPANESE KOKAI 58031/75

Appl. #105869/73

Filed 9/21/73

Published 5/20/75

Applicant: Hasegawa Perfume Company

Inventors: Yoshikazu Takagi, Kunio Kogami, and Kazuo Hayashi

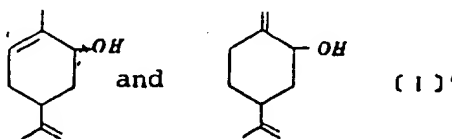
# SPECIFICATIONS

## 1. Title of the Invention

PREPARATION OF ALLYLIC ALCOHOLS

## 2. Claim

A method of preparation of allylic alcohols represented by the formula



from limonene mono-epoxide represented by the formula



by ring-opening using alkyl titanate represented by the formula  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  in which R is a straight or branched  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  alkyl group.



### 3. Detailed Explanation of the Invention

This invention concerns a method of preparation of 2-methylene-5-isopropenylcyclohexane-1-ol and 2-methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ol (represented by Formula I') from limonene mono-epoxide represented by Formula I, by the opening of the epoxide ring by alkyl titanate.

Several methods for the ring opening of limonene mono-epoxide (I) have been proposed in the past. These include a method using Lewis acid (zinc bromide) (J. Org. Chem. 29, 616, 1964), one using alumina (Bull. Soc. Chim. Fr. 2867, 1966), and one using aluminum isopropoxide (Israel J. Chem. 6, 713, 1968).

These methods are unsatisfactory for obtaining allylic alcohols. The yield and selectivity are poor and considerable amounts of by-products are formed.

The method of our invention involves ring opening of the starting material, i.e., limonene mono-epoxide (I), by a simple procedure in the presence of alkyl titanate to obtain allylic alcohols (I') at high selectivity and yield, with minimal formation of by-products.

The advantages of this invention are 1) the desired product is obtained by a simple operation at good selectivity, 2) good yield, and 3) minimal formation of by-products which are difficult to separate. Thus the invention presents many advantages not found in conventional methods.

The objective of this invention, therefore, is to provide a method by which allylic alcohols are made much more advantageously than by existing procedures.

Allylic alcohols (I') obtained by our invention are themselves important perfume materials, but they are also intermediates for (-)-carvone which is

important in the perfume industry. To prepare (-)-carvone from allylic alcohol, the known oxidation procedure of converting allylic alcohol to ketone may be used. Oxidants used for this purpose include silver carbonate in the presence of diatomaceous earth; oxygen-containing derivatives of transitional elements such as chromium and manganese, for example, chromium trioxide, chromic acid, chromic ester, bichromate, manganese dioxide, and permanganate; dehydrogenation catalysts such as copper and silver; gaseous oxygen in the presence of the usual free radical type of reaction initiator; and aluminum alkoxide in the presence of ketone. By this procedure (-)-carvone is obtained in good yield from allylic alcohol (I').

Limonene mono-epoxide (I), the starting material for this invention, may be obtained in good yield by epoxification of limonene in chlorine-containing hydrocarbon solvent such as chloroform, methylene chloride, trichloroethylene, and dichloroethane, in the presence of a buffer such as the sodium or potassium salt of formic, acetic, propionic, butyric, oxalic, citric, or tartaric acid, using peracids such as peracetic, perbenzoic, monochloroperbenzoic, and perphthalic acid.

This invention is carried out simply and easily as follows. Limonene mono-epoxide (I) is allowed to react with alkyl titanate in the atmosphere or in inert gas such as nitrogen, without solvent or in solvent such as inert hydrocarbon or halogenated hydrocarbon. After completion of the reaction, a great excess of water or dilute hydrochloric acid is added and the reaction product is extracted with a suitable solvent. Since the desired product is extracted in the solvent phase, the said phase may be washed or neutralized and then washed as required to remove the solvent to obtain the desired allylic alcohol (I'). If required, the product may be further

purified by distillation, etc.

Solvent is not essential in this invention, but if used, inert hydrocarbon or halogenated hydrocarbon is suitable. Specific examples are benzene, toluene, xylene, ethyl benzene, isopropylbenzene, n-hexane, n-heptane, n-octane, dichloromethane, chloroform, dichloroethane, chlorobenzene, and bromobenzene. These solvents may be used singly or as mixtures. The usual amount of solvent is from 0 to 20 times by weight of limonene monoepoxide.

Alkyl titanate used as catalyst in ring-opening of limonene mono-epoxide may be methyl titanate, ethyl titanate, n-propyl titanate, isopropyl titanate, n-butyl titanate, isobutyl titanate, n-pentyl titanate, isopentyl titanate, n-hexyl titanate, n-heptyl titanate, n-octyl titanate, n-nonyl titanate, and n-decyl titanate. They may be used individually or as mixtures. The amount should be 0.01 - 2 times the weight of limonene mono-epoxide, but actually the reaction proceeds very well when 0.05 to 0.2 times the weight of the epoxide is used, and virtually no residue of the starting material is found.

The reaction temperature may vary over a range of 20 - 200°C., but to leave no unreacted material and to complete the reaction in a short time, the temperature should be above 80°C. The reaction time may be adjusted depending on the presence or absence of solvent, the amount and type of solvent, the amount and type of alkyl titanate, and the reaction temperature.

Examples and References are given below to further explain the invention.

#### Example 1

To 30.4 g. of limonene mono-epoxide, 3.0 g. of isopropyl titanate was added and stirred for 12 hours in a stream of nitrogen at 140 - 150°C.

After completion of the reaction, the material was cooled and the product was poured into 200 ml. of 1 N HCl. The material was extracted with diethyl ether, the ether layer was neutralized, washed with water, and dried with Glauber's salt, and ether was removed to obtain the crude product. This was distilled under reduced pressure to obtain 25.2 g. of 2-methylene-5-isopropenylcyclohexane-1-ol and 2-methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ol in a 1:1 proportion, the yield relative to limonene mono-epoxide being 83%. The structure of the product was determined by comparison of GLC, MS, and IR with those of model compounds.

#### Example 2

Limonene mono-epoxide (20.0 g.) and 1.0 g. of isobutyl titanate were placed in a pressure cooker and allowed to react for 8 hours under nitrogen pressure of 5 - 6 kg/cm<sup>2</sup> at 170 - 180°C. After cooling, the product was poured into 200 ml. of 1 N HCl and extracted with benzene. The benzene layer was neutralized and washed, and benzene was removed to obtain a crude product. This was distilled under reduced pressure to obtain 18.4 g. (yield = 92%) of 2-methylene-5-isopropenyl-cyclohexane-1-ol and 2-methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ol in a 3:2 proportion.

#### Example 3

To a solution consisting of 40.0 g. of limonene mono-epoxide and 40.0 g. of xylene, 8.0 g. of methyl titanate was added and allowed to react for 15 hours at 135 - 140°C. The product after cooling was poured into 400 ml. of 5% acetic acid. The xylene layer was neutralized and washed, and xylene was removed to obtain a crude product. By vacuum distillation, 31.2 g. (yield =

78%) of 2-methylene-5-isopropenyl-cyclohexane-1-ol and 2-methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ol in a 5:4 proportion were obtained.

#### Example 4

To a solution of 10.0 g. of limonene mono-epoxide in 30.0 g. of toluene, 5.0 g. of ethyl titanate was added and allowed to react for 20 hours at 90 - 100°C. After cooling, the product was poured into 200 ml. of 2 N sulfuric acid. After extraction with ether, the ether layer was neutralized and washed, and ether was recovered to obtain a crude product. This was vacuum-distilled to obtain 6.8 g. (yield = 85%) of 2-methylene-5-isopropenyl-cyclohexane-1-ol and 2-methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ol in a 1:1 proportion, plus 2.0 g. of unreacted limonene mono-epoxide.

#### Reference 1

##### Preparation of limonene mono-epoxide:

To a mixture of 68.0 g. of (+)-limonene, 10.0 g. of anhydrous sodium acetate, and 400 g. of methylene chloride, a solution consisting of 110 g. of 40% peracetic acid, 5.0 g. of anhydrous sodium acetate, and 100 g. of methylene chloride was added over a period of 2 hours at 5 - 10°C. After completion of the addition, the reaction was allowed to proceed for 30 minutes more at 15 - 20°C. The reaction mixture was poured into water, and the methylene chloride layer was neutralized with soda lime water and washed with water. By removing methylene chloride a crude product was obtained. This was vacuum-distilled to obtain 70.0 g. (yield relative to limonene = 92%) of limonene mono-epoxide.

Reference 2

Preparation of (-)-carvone:

a) To a solution of 15.2 g. of 2-methylene-5-isopropenyl-cyclohexane-1-ol and 2-methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ol in a 1:1 mixture in 50.0 g. of acetone, a solution consisting of 15.0 g. of chromic trioxide, 15.0 g. of concentrated sulfuric acid, and 70.0 g. of water was added over a period of 2 hours at 5 - 10°C. After completion of the addition, the reaction was allowed to proceed for 2 hours longer at 10 - 20°C. A large excess of water was added and the product was extracted with ether. The ether layer was neutralized with soda lime water and washed, and ether was removed to obtain a crude product. This was vacuum-distilled to obtain 13.9 g. of (-)-carvone at a purity of 98% and a yield of 93%.

b) A mixture consisting of 15.2 g. of 2-methylene-5-isopropenyl-cyclohexane-1-ol and 2-methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ol in a 1:1 mixture, 8.0 g. of aluminum isopropoxide, 10.0 g. of cyclohexanone, and 50.0 g. of xylene was allowed to react for 5 hours at 135 - 140°C. After cooling, the material was poured into 200 ml of 1N HCl, the xylene layer was neutralized with soda lime water and washed, xylene was removed, and the product was vacuum-distilled to obtain 12.3 g. (yield = 82%) of (-)-carvone at a purity of 88 %.